

61

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

D 21 h

DEUTSCHES



PATENTAMT

62

Deutsche Kl.: 55 f, 16

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 1 962 263

Aktenzeichen: P 19 62 263.0

Anmeldetag: 12. Dezember 1969

Offenlegungstag: 9. Juli 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum:

13. Dezember 1968

33

Land:

V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen:

783773

54

Bezeichnung:

Siloxanbeschichtung für Trennpapiere

61

Zusatz zu:

62

Ausscheidung aus:

71

Anmelder:

General Electric Company, Schenectady, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter:

Schüler, Dr. Horst, Patentanwalt, 6000 Frankfurt

72

Als Erfinder benannt:

Grenoble, Maurice Eugene, Ballston Lake N. Y. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1962263

ORIGINAL INSPECTED

6.70 009 828/1154

10/70

**Dr. rer. nat. Horst Schüler**  
**PATENTANWALT**

1962263

6 Frankfurt/Main 1, den 11. Dez. 1969  
Niddastraße 52 Dr. Sa./di  
Telefon (06 11) 23 72 20  
Postscheck-Konto: 282 420 Frankfurt/M.  
Bank-Konto: 523/3168  
Deutsche Bank AG, Frankfurt/M.

1322-8DW-796

**GENERAL ELECTRIC COMPANY**  
1 River Road  
Schenectady, N.Y./U.S.A.

---

**Siloxanbeschichtung für Trennpapiere**

---

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Siloxanzusammenstellung und ein Verfahren, um Material auf Cellulosegrundlage gegenüber verschiedenartigen organischen Feststoffen klebstoffabweisend zu machen. Sie betrifft insbesondere eine Siloxanzusammenstellung und ein Verfahren, um Papier gegen normalerweise klebende Materialien klebstoffabweisend zu machen. Bei diesen Verfahren wird das Cellulosematerial mit einer Mischung behandelt, die 1.) einen linearen Polydimethylsiloxankautschuk mit endständigen, siliziumgebundenen Hydroxylgruppen, 2.) ein Silan

009828/1156

der Formel:



worin X eine hydrolysierbare Gruppe bedeutet, 3.) ein metallorganisches Salz und 4.) ein organisches Lösungsmittel als Bestandteile aufweist.

Siliconbeschichtete Papiere auf Cellulosegrundlage finden ausgedehnte Verwendung als Unterlegmaterial für selbstklebende klebstoffbeschichtete Aufkleber, elektrotechnische Isolierbänder, Verbandsmaterial und andere Materialien, die eine selbstklebende Klebstoffunterlage aufweisen. Siliconbeschichtungen mit Trennwirkung werden auch für Papiere auf Cellulosegrundlage verwendet, die als Abdeck- und Verpackungsmaterial für verschiedenartige stark klebende Materialien verwendet werden. Zu diesen klebenden Materialien gehören organische Stoffe, wie z. B. Asphalt, Pech, Teer, verschiedenartige unvulkanisierte Kautschuksorten, insbesondere synthetische Kautschuksorten, organische Polymere mit hohem Molekulargewicht, die als Klebstoffe verwendet werden, usw. Mit Hilfe der ablösenden Siliconbeschichtung kann das Abdeck- oder Verpackungsmaterial leicht von seinem Inhalt oder anderen stark klebrigen Gütern getrennt oder abgezogen werden. Für die Beschichtung solcher Papiersorten sind bisher verschiedene Verfahren verwendet worden. Das beschichtete Papier wird häufig als klebstoffabweisend oder als Trennpapier bezeichnet. Bei diesen Verfahren wird im allgemeinen eine Lösung, die ein silanolblockiertes flüssiges Silicon, ein Vernetzungsmittel und einen Katalysator enthält, auf die Oberfläche eines Papiers auf Basis Cellatoff aufgebracht, das Lösungsmittel verdampft und das Silicon auf der Oberfläche gehärtet.

Ein solches Verfahren, um Papier klebstoffabweisend zu machen, wird in der US Patentschrift 2 985 844 beschrieben. Bei diesen

009828/1164

BEST AVAILABLE COPY

Verfahren wird das Papier mit einer wässrigen Emulsion behandelt, die 1.) ein lineares Polydimethylsiloxan mit endständigen, an Silizium gebundenen Hydroxylgruppen, 2.) einen Methylpolysiloxanharz, der ein Verhältnis von 1,05 bis 1,4 Methylgruppen je Siliziumatom aufweist, 3.) Polyvinylalkohol als Emulgator und 4.) Dibutylzinnlaurat aufweist, wobei 2 bis 6 Gewichtsteile des linearen Polydimethylsiloxans je Gewichtsteil Methylpolysiloxanharz eingesetzt werden.

Ein anderes Verfahren, um Papier klebstoffabweisend zu machen, wird in der US Patentschrift 2 985 545 beschrieben. Bei diesem Verfahren wird das Papier mit einer wässrigen Emulsion behandelt, die als wesentliche Bestandteile 1.) ein lineares Polydimethylsiloxan mit endständigen siliziumgebundenen Hydroxylgruppen, 2.) eine geringe Menge eines Methylwasserstoffpolysiloxans und 3.) ein Zinnsalz enthält.

Der diesen vorstehend beschriebenen Papierbeschichtungsverfahren zugrunde liegende Gedanke ist das Vernetzen eines silanolblockierten flüssigen Silicons auf der Oberfläche des Papiers mit Hilfe eines Vernetzungsmittels. In den oben genannten Fällen wurde ein Siliconharz und eine flüssige Methylwasserstoffverbindung als Vernetzungsmittel verwendet. In der Papiertechnologie haben sich auch andere Vernetzungsmittel zur Herstellung von ablösenden Papierbeschichtungen als brauchbar erwiesen. Beispielsweise wird in der US Patentschrift 2 985 546 eine klebstoffabweisende Siliconbeschichtung offenbart, die mit einem Polyalkylsilikat vernetzt wurde, während die US Patentschrift 3 385 727 einen Trennfilm offenbart, der mit Methyltriacetoxysilan vernetzt wurde.

Obwohl mit Hilfe der bekannten Verfahren Beschichtungen mit guter Ablösung erhalten wurden, bestand ihr wichtigster Nachteil darin, dass die für die Aushärtung der Beschichtung erforderliche Zeit zu lang war. Um die Aushärtungszeit herab-

zusetzen, wurden flüssige trimethylsilylblockierte Polymethylwasserstoffsiloxane mit anderen Vernetzungsmittel kombiniert und diese Kombination in Papierbeschichtungsmassen verwendet. Dies führte zu einer Verbesserung der Härtingszeit. Auf diese Weise beschichtetes Papier hatte jedoch beim Stehen die Eigenschaft, Gas zu bilden, d. h. Wasserstoff freizusetzen, wobei das Papier gleichzeitig mit der Freisetzung von Wasserstoff an Adhäsionsvermögen verlor.

Es wurde auch versucht, durch Anwendung hoher Temperaturen die in der langdauernden langsamen Aushärtungszeit liegende Schwierigkeit zu lösen. Die Anwendung hoher Temperaturen zur Verminderung der Aushärtungszeit von Trennbeschichtungen hatte jedoch das Entstehen anderer Probleme zur Folge. Hohe Temperaturen haben die Wirkung, dass das Papier austrocknet und schrumpft, was weiterhin zur Folge hat, dass die Siliconbeschichtung stärker an Adhäsionsvermögen verlor.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist deshalb ein Verfahren, Material aus Cellulosefaserbahnen gegen normalerweise klebrigen Gütern dadurch klebstoffabweisend zu machen, dass es mit einem Beschichtungsmaterial behandelt wird, das innerhalb eines unschädlichen Temperaturbereichs ausgehärtet werden kann.

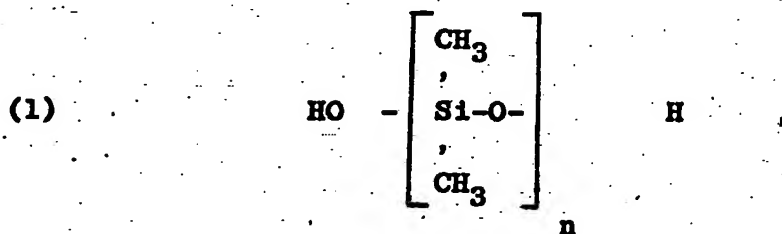
Die vorliegende Erfindung hat weiterhin ein Verfahren zur Aufgabe, Materialien aus Cellulosefaserbahnen gegenüber normalerweise klebrigen Gütern dadurch klebstoffabweisend zu machen, dass diese Materialien mit einer Lösung behandelt werden, die eine bei niedrigen Temperaturen aushärtende, nicht laufende und nicht schmierende Siliconzusammenstellung enthält.

Erfindungsgemäss werden diese Aufgaben durch ein Verfahren zur Aufbringung einer Siliconbeschichtung gelöst, die rasch und innerhalb eines günstigen Temperaturbereichs ausgehärtet werden kann und nicht laufend ist und trotzdem die verlangten Ablösungseigenschaften aufweist, ohne dass eine Gasbildung

und die damit im Zusammenhang stehende Einbusse an Adhäsionskraft während der Lagerung auftritt.

Die zur Lösung der oben genannten Schwierigkeiten verwendeten Zusammensetzungen, die eine klebstoffabweisende Beschichtung ergeben, welche bei tiefen Temperaturen rasch und wirksam ausgehärtet wird, weist eine Lösung in einem organischen Lösungsmittel aus 1.) einem linearen Polydimethylsiloxankautschuk mit endständigen siliziumgebundenen Hydroxylgruppen, 2.) einem Silan mit 3 hydrolysierbaren Substituenten und einer silanischen Wasserstoffgruppe und 3.) einem metallorganischen Salz als Katalysator, wie z. B. Dibutylzinndilaurat, auf.

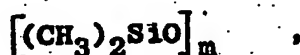
Die bei der Ausführung der vorliegenden Erfindung verwendeten Polydimethyldisiloxane weisen folgende allgemeine Formel auf:



worin n eine ganze Zahl, mindestens 4500, beispielsweise 4500 bis 7500 bedeutet. Diese Polydimethylsiloxane, die endständige siliziumgebundene Hydroxylgruppen enthalten, sind in organischen Lösungsmitteln wie z. B. Benzol, Toluol, Xylol, Trichloräthylen usw. löslich. Das Mindestzahlenmittel der Dimethylsiloxyeinheiten ist erforderlich, um dem Kautschuk eine Eindringtiefe - im englischen penetration level genannt - zu geben, die ausreicht, der fertigen Trennbeschichtung die notwendigen Eigenschaften zu verleihen. Die maximal verwendbare Eindringung beträgt etwa 1500, ein Eindringen, das einem Polydimethylsiloxankautschuk entspricht, der ein Molekulargewicht von etwa 350 000 und eine Viskosität von etwa 10 000 000 cSt aufweist. Das Eindringen wird in 0,1 mm/min (nach A.S.T.M.

Standard Test No. D-217-60 T) gemessen, wobei ein modifizierter Kolben oder Fuss Verwendung findet. Der zur Messung des Eindringens der hierin beschriebenen Polydimethylsiloxankautschuke verwendete Kolben oder Fuss besteht aus einem Messingzylinder, der einen Durchmesser von 1/4 Zoll und eine Länge von 3/16 Zoll aufweist und an einer Stahlwelle befestigt ist, die einen Durchmesser von 1/8 Zoll und eine Länge von etwa 5 1/8 Zoll aufweist. Dieser Kolben wiegt etwa 9,1 g. Für diese Zwecke des Versuchs wird auf die Welle eine Last von 100 g gelegt. Bevorzugt werden solche Kautschuke, welche die geringsten Eindringtiefen und damit die höchsten Molekulargewichte haben. Die Kautschuke mit der geringsten Eindringtiefe ergeben schmierfeste Beschichtungen, die sich am besten zur Ablösung eignen. Die in der vorliegenden Anmeldung genannten Viskositäten sind bei 25°C gemessen.

Diese Polydimethylsiloxankautschuke können mit Hilfe eines von mehreren allgemein bekannten Verfahren hergestellt werden. Beispielsweise können die hochviskosen Polydimethylsiloxane durch Kondensation des Hydrolyseproduktes von Dimethyldichlorsilan entweder mit sauren oder alkalischen Katalysatoren, wie z. B. Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Kaliumhydroxid usw. erhalten werden. Wahlweise können cyclische Polymere folgender Formel:-



worin m eine ganze Zahl von 3 bis 6 bedeutet, beispielsweise Octamethylcyclotetrasiloxan mit einem alkalischen Katalysator, wie z. B. Kaliumhydroxid, in einer Menge von 0,001 bis 0,1 %, bezogen auf das Gewicht des Octamethylcyclotetrasiloxans bei Temperaturen von 125 bis 175° und Umsetzungszeiten von etwa 15 Minuten bis 2 Stunden oder mehr zur Umsetzung gebracht werden und anschliessend nach Wunsch der alkalische Katalysator entfernt werden. Durch Behandlung des Materials mit Wasser und Erwärmen werden an dem Polydimethylsiloxan endständige

Hydroxylgruppen gebildet. Hierdurch wird ein Polydimethylsiloxan der Formel (1) erhalten, das eine Viskosität von etwa 10 000 000 bis 50 000 000 oder mehr cP aufweist, die bei 25°C gemessen wurde.

Die zum Härten des silanolblockierten Polydimethylsiloxankautschuks verwendeten Silane weisen folgende Formel auf:



worin X einen hydrolysierbaren Rest bedeutet, der aus der Gruppe der niedrigen Acyloxyreste, der niedrigen Alkoxyreste und der niedrigen Dialkylaminoxyreste ausgewählt wird. Unter "niedrig", im hierin verwendeten Sinne, werden Alkylgruppen verstanden, die Kohlenstoffketten von weniger als 8 Kohlenstoffatomen aufweisen. Spezieller ist X ein hydrolysierbarer Rest aus der Gruppe der niedrigen Alkoxyreste, wie z. B. Methoxy-, Äthoxy-, Propoxy-, Butoxyreste; der niedrigen Dialkylaminoxyreste, wie z. B. Diäthylaminoxy-, Äthylpropylaminoxy-, Dibutylaminoxy-, Methyläthylaminoxyreste und der niedrigen Acyloxyreste, wie z. B. der Formoxy-, Proponoxy- und Butyroxyreste. Bevorzugte Reste sind die Acetoxy-, die Methoxy- und die Diäthylaminoxyreste, wobei der Acetoxyrest besonders bevorzugt wird.

Ein molarer Überschuss an Silan, bezogen auf den silanolblockierten Kautschuk, ist immer dann erforderlich, wenn eine längere Lebensdauer der Badflüssigkeit verlangt wird. Um diesen Überschuss zu erhalten, sollte die Silanmenge, bezogen auf den silanolblockierten Kautschuk, zwischen 0,1 bis 5 Gew.% betragen. Der bevorzugte Bereich des Silans liegt zwischen 0,25 bis 3 Gew.%. Wird die Silanmenge auf über 5 % erhöht, zeigt die ausgehärtete Beschichtung keine optimalen Ablösungseigenschaften. Weniger als 0,1 Gew.% Silan im Bad führen jedoch zu einem schnelleren Aushärten der Trennbe-



schichtung und können bei modernen Apparaturen Anwendung finden, bei denen die Badbestandteile nacheinander auf dem Weg zum Bad vermischt werden und unmittelbar anschliessend das Bad auf die Papieroberfläche aufgebracht wird.

In Verbindung mit der Silanolkautschuk/Silanmischung können verschiedene metallorganische Salze als Katalysatoren verwendet werden. Allgemein ausgedrückt sind diese Katalysatoren die metallorganischen Salze von Fettsäuren. Typische Beispiele für solche Salze sind Dibutylzinndilaurat, Zinkoctoat, Zinn(II)-octoat, Dibutylzinndioctoat usw. Bezogen auf den silanolblockierten Kautschuk sollten 0,3 bis 10 % Katalysator in Form des Metalles anwesend sein. Bei einer Menge von weniger als 0,3 % wird keine ausreichend rasche Aushärtung bei tiefen Temperaturen erreicht; sind mehr als 5 % des Härtungskatalysators anwesend, so bleibt ein unerwünschter Salzfilm auf der Oberfläche des Polysiloxanüberzugs zurück, der zu der Klebefläche wandern kann, die mit der Trennbeschichtung in Kontakt steht. Für die Verpackung vieler organischer Materialien schadet eine solche Wanderung nicht, weshalb bis zu 10 % Katalysator verwendet werden können.

Die Polysiloxanbeschichtung wird auf das Papier mit Hilfe einer Lösung verschiedener Materialien in einem Lösungsmittel aufgebracht. Die Stabilität der Lösung im Hinblick auf die Lebensdauer des Bades hängt von der Konzentration des silanolblockierten Polydimethylsiloxankautschuks und des Silans in der Lösung und vom zahlenmässigen Verhältnis des Silans zum Kautschuk ab. Um eine vernünftige Lebensdauer der Badflüssigkeit zu erhalten, muss die maximale Konzentration etwa 10 % Feststoffe betragen. Mit 10 % oder weniger Feststoffen kann eine längere Badlebensdauer erhalten werden. Die Verwendung einer Lösung, die weniger als 1 % Feststoffe enthält, ist unwirtschaftlich.

Vorzugsweise wird mit einer minimalen Lösungsmenge im Bad gearbeitet und werden dem Bad zwei Lösungsmittellösungen zugeführt, d. h. eine Lösungsmittellösung, die den silanolblockierten Polydimethylsiloxankautschuk und den Katalysator, und eine Lösung, die das mit dem hydrolysierbaren Rest substituierte Silan enthält. Eine Alternative besteht darin, die Reaktions- teilnehmer in einem Lösungsmittel und den Katalysator in einem zweiten Lösungsmittel aufzulösen, und die zwei Lösungen im Bad zu vermischen. In diesem Falle werden die zwei Lösungen zum Zeitpunkt ihrer Verwendung gemischt, wodurch alle durch die Lagerungsbeständigkeit hervorgerufenen Probleme beseitigt werden.

Innerhalb der oben angegebenen Grenzen können die erfindungs- gemässen Beschichtungslösungen folgende gewichtsmässige Zu- sammensetzung aufweisen:

	<u>Teile</u>
1.) Polydimethylsiloxankautschuk mit endständigen Silanolgruppen	1-29
2.) $\text{HSiX}_3$	0,005-0,45
3.) Metallorganische Salze der Fett- säuren	0,003-0,36(1)
4.) Lösungsmittel	70-98
(1) als Metall	

Ein bevorzugter Bereich für die Zusammensetzung ist folgender:

	<u>Teile</u>
1.) Polydimethylsiloxankautschuk mit endständigen Silanolgruppen	1-29
2.) $\text{HSiX}_3$	0,008-0,375
3.) Metallorganische Salze der Fettsäuren	0,003-0,36(1)
4.) Lösungsmittel	70-98
(1) als Metall	

009828/1154

Für die Beschichtungslösung können verschiedene Lösungsmittel verwendet werden. Insbesondere können aromatische Lösungsmittel, wie z. B. Benzol, Toluol und Xylol verwendet werden. Ausserdem können Lösungsmittel wie z. B. Tetrahydrofuran, Ester wie z. B. Äthylacetat, Ketone wie z. B. Methyläthylketon und substituierte aromatische Verbindungen wie Chlorbenzol, Verwendung finden. Die Reihenfolge der Zugabe der verschiedenen Reaktionsteilnehmer zur Lösungsmittellösung ist unwesentlich.

Wie oben bereits ausgeführt wurde, besteht eine Aufgabe der Erfindung in einer Lösung, mit deren Hilfe eine Beschichtung mit Ablösungseffekt auf Papier aufgebracht und innerhalb eines sehr kurzen Zeitraums ausgehärtet werden kann. Die Aushärtung des erfindungsgemässen Materials wird durch Feuchtigkeit ausgelöst und die zum Aushärten erforderliche Feuchtigkeit kommt aus der Feuchtigkeit der Luft, des Papiers und der Badflüssigkeit. Die normalerweise während des Beschichtungsvorganges anwesende Feuchtigkeit ist ausreichend, weshalb keine zusätzliche Feuchtigkeit erforderlich ist. Liegt der Härtungskatalysator in einer optimalen Menge bei Temperaturen von 80 bis 121°C (175 bis 250°F) vor, so können die verschiedenen Beschichtungen in etwa 5 bis 20 sek ausgehärtet werden, was eine Verminderung um 50 % und mehr gegenüber den bisher erforderlichen Aushärtungszeiten darstellt. Wird das Papier in einer Beschichtungsmaschine beschichtet, die mit hoher Geschwindigkeit läuft, so wird durch die Halbierung der Aushärtungszeit die Produktionsziffer verdoppelt. Hieraus folgt, dass niedrige Aushärtungszeiten im Interesse eines optimalen wirtschaftlichen Betriebes zwingend sind. Obwohl der bevorzugte Temperaturbereich zwischen 80 bis 121°C (175 bis 250°F) liegt, kann auch ein Temperaturbereich zwischen 65 bis 260°C (150 bis 500°F) angewendet werden. Wegen Dehydratisierung des zu beschichtenden Papiers sind höhere Temperaturen unzuweckmässig. Ist die Reaktionstemperatur niedriger, so nimmt das Aushärten längere Zeit in Anspruch.

Die erfindungsgemässe Beschichtung findet normalerweise auf Papier Anwendung, das als Abdeckbahn verwendet wird, und im allgemeinen als Trennpapier bekannt ist. Für die praktische Verwendung als Trennpapier sollte eine gleichmässige Beschichtung des gehärteten Polydimethylsiloxankautschuks in einer Menge von etwa  $226 \text{ g}/280 \text{ m}^2$  (0,5 pound per 300 square feet) gewählt werden. Um sicherzustellen, dass das Papier vollständig beschichtet ist, kann bis zu  $453 \text{ g je } 280 \text{ m}^2$  Polydimethylsiloxankautschuk (one pound per 3000 square feet) verwendet werden, wobei grössere Mengen unwirtschaftlich wären. Eine brauchbare Beschichtung wird jedoch mit  $90 \text{ g Polydimethylsiloxan je } 280 \text{ m}^2$  unter der Voraussetzung erhalten, dass eine gleichmässige Bedeckung vorliegt.

Im Anschluss an die Behandlung des Papiers mit der erfindungsgemässen Lösung wird das Papier zweckmässig durch Verwendung eines Ofens mit Luftzirkulation getrocknet. Diese Aushärtung bewirkt optimale Ablösungseigenschaften des Papiers, ohne dass eine weitere Wärmebehandlung erforderlich wäre. Solch optimale Ablösungseigenschaften werden sofort erhalten, ohne dass eine weitere Alterung oder Lagerung des behandelten Papiers erforderlich wäre.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen näher beschrieben. Soweit nicht etwas anderes ausdrücklich festgestellt wird, beziehen sich alle Teile auf das Gewicht, mit der Ausnahme, dass das 50/50 Xylol/Methyläthylketon-Lösungsmittel auf ein Volumenverhältnis von 50 : 50 bezogen ist.

Das in den Beispielen 1 bis 8 verwendete Triacetoxysilan wurde nach folgendem Verfahren hergestellt:

In ein mit Glas ausgekleidetes und mit einem Kühlmantel versehenes Gefäss wurden 56,75 Teile Essigsäureanhydrid und 18,4 Teile Toluol vorgegeben. Durch ein Rohr wurde der Mischung langsam 24,85 Teile Trichlorsilan zugesetzt. Während der Zugabe wurde das Gemisch gerührt. Die Reaktion war leicht

009828/1154

ORIGINAL INSPECTED

exotherm. Die Zugabegeschwindigkeit wurde so eingestellt, dass eine maximale Gefässtemperatur von 23°C aufrechterhalten wurde. Die Zugabe erforderte eine Stunde und 20 Minuten. Nach vollständiger Zugabe des Silans wurde das Acetylchlorid, das Toluol und das überschüssige Essigsäureanhydrid aus dem Gefäss bei einem Druck von 20 mm und 80°C (176°F) abgezogen. Als Reaktionsprodukt wurde Triacetoxysilan erhalten.

#### Beispiel 1

Es wurde ein Behandlungsbad hergestellt, das 5 Teile eines silanolendblockierten Polydimethylsiloxankautschuks mit einer Viskosität von 10 000 000 cP und einer Eindringung von 1500, 0,17 Teile einer flüssigen trimethylsilylblockierten Methylwasserstoffverbindung mit 25 Methylwasserstoffsiloxyeinheiten je Molekül, 0,58 Teile eines 35 %igen Dibutylzinn-di-2-äthylhexoats in Xylollösung, 0,042 Teile Triacetoxysilan, 11,5 Teile einer 50/50-Volumenmischung Xylol und Methyläthylketon und 82,7 Teile Toluol enthielt. Mit Hilfe eines der üblichen Bemessungsverfahren wurde das Bad auf ein tonüberzogenes Papier aufgebracht und ergab eine Beschichtung von 453 g Kautschuk auf 280 m<sup>2</sup> (1 pound of gum per 3000 square feet) Papier. Anschliessend wurde das Papier durch zirkulierende Luft bei 149°C (300°F) 5 sec lang erwärmt. Das auf die eben beschriebene Weise beschichtete Papier zeigte Ablösungseigenschaften, wie sie normalerweise bei Siliconbeschichtungen gefunden werden, die wesentlich längere Zeit ausgehärtet wurden.

Das Trennpapier wurde unter Verwendung von Heftpflaster (Johnson & Johnson surgical tape) geprüft und zeigte eine Haftfähigkeit von 4500 bis 6750 g (10 bis 15 pounds) je 2,5 cm (inch) Breite. Es war kein Anzeichen von Wandern zu erkennen als das Band anschliessend Adhäsionsversuchen (nach TAPPI) unterworfen wurde. Beim Adhäsionsversuch wurde das Band vom siliconbeschichteten Papier abgetrennt und auf ein gereinigtes Blech aus rostfreiem Stahl 302 aufgebracht,

M

- 13 -

das ein Grundfinisch von  $3 \cdot 10^{-3}$  bis  $4 \cdot 10^{-3}$  cm (12 bis 16 micro inch) aufwies. Das Band wird anschliessend mittels einer 2 kg-Walze (4,5 pound roller) einmal in jede Richtung gewalzt und anschliessend 30 Minuten lang bei  $22,7^{\circ}\text{C}$  ( $73^{\circ}\text{F}$ ) und 50 % relativer Feuchtigkeit belassen. Die Wanderung wird dadurch bestimmt, dass das Band vom Stahlblech abgezogen wird und die Haftfähigkeit mit der Haftfähigkeit eines Bandes verglichen wird, das nicht vorher auf ein siliconbeschichtetes Papier aufgebracht worden war. Die für das Papier erhaltene Haftfähigkeit war die gleiche, wenn sie unmittelbar nach der Aushärtung, nach einmonatiger Aushärtung und nach zweimonatiger Aushärtung untersucht wurde. Das Papier wurde als Abdeckband für Aufkleber verwendet.

#### Kontrollbeispiel

Beispiel 1 wurde unter sonst in jeder Beziehung identischen Bedingungen, jedoch mit der Abwandlung wiederholt, dass anstelle des Triacetoxysilans Methyltriacetoxysilan verwendet wurde. Verglichen mit einer Aushärtungszeit von 5 sec bei Verwendung von Triacetoxysilan waren für die Aushärtung der Siliconbeschichtung auf dem Papier 20 sec bei  $149^{\circ}\text{C}$  ( $300^{\circ}\text{F}$ ) notwendig.

#### Beispiele 2 bis 8

Nachstehende Tabelle enthält die Mindestzeit in Sekunden, die für die Aushärtung erforderlich war, wenn die Konzentration des Silanvernetzungsmittels und die Temperatur variiert werden. In den Kontrollbeispielen wurde Methyltriacetoxysilan verwendet, um die Überlegenheit von Triacetoxysilan als Vernetzungsmittel in Papierbeschichtungsmassen zu zeigen. Mit Ausnahme der in der Tabelle aufgeführten Variationen und einer unwesentlichen Änderung der Menge des verwendeten Toluollösungsmittels, waren die Beschichtungsbedingungen und Massen identisch mit denen in Beispiel 1. Die Badflüssig-

keiten der Beispiele 2 bis 8 enthielten jeweils 5 Teile eines silanolblockierten Polydimethylsiloxankautschuks mit einer Viskosität von 10 000 000 cP, 0,17 Teile eines flüssigen trimethylsilylblockierten Polymethylwasserstoffsiloxans, das 25 Methylwasserstoffsiloxyeinheiten je Molekül enthielt, 11,5 Teile einer Mischung aus Xylol und Methyläthylketon im Volumenverhältnis 50 : 50, 0,58 Teile einer 35 %igen Lösung von Dibutylzinn-di-2-äthylhexoat in Xylol, Vernetzungsmittel, wie sie in Tabelle 1 aufgeführt sind, und so viel Toluol, um insgesamt 100 Teile Badflüssigkeit zu ergeben. In der Tabelle beziehen sich die Teile an Vernetzungsmittel auf die Teile  $\text{HSi}(\text{OAc})_3$  und  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OAc})_3$ .  $\text{HSi}(\text{OAc})_3$  bedeutet Triacetoxysilan und  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OAc})_3$  bedeutet Methyltriacetoxysilan.

Tabelle 1

Beispiel	Teile Vernetzungsmittel	°C	°F	Härtungszeit (sec)	
				$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OAc})_3$	$\text{HSi}(\text{OAc})_3$
2	0,0835	93	200	15	5
3	0,0835	121	250	15	5
4	0,0835	149	300	15	5
5	0,167	79	175	20	5
6	0,167	93	200	15	5
7	0,167	121	250	15	5
8	0,167	149	300	15	5

Beispiel 9

Durch inniges Vermischen von 2 Teilen eines silanolblockierten Polydimethylsiloxankautschuks mit einer Eindringung von 1500 und einer Viskosität von 10 000 000 cP, 0,134 Teilen  $\text{HSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , 0,27 Teilen einer 35 %igen Lösung von Dibutylzinn-di-2-äthylhexoat in Xylol, 4,55 Teilen Xylol und 43,13 Teilen Toluol wurde ein Beschichtungsbad hergestellt. Diese Badflüssigkeit fand dafür Verwendung, ein superkalandriertes - in englischen

super-calendered - Kraftpapier mit  $337 \text{ g}/280 \text{ m}^2$  (0,75 pounds per 3000 square feet) zu beschichten, das anschliessend 30 sec lang bei  $79^\circ\text{C}$  ( $175^\circ\text{F}$ ) ausgehärtet wurde. Die erhaltene Beschichtung schmierte nicht und war fest am Papier verankert. Anschliessend wurde die Beschichtung in Kontakt mit Heftpflaster (Johnson & Johnson adhesive surgical tape) 4 Wochen lang bei  $22^\circ\text{C}$  ( $72^\circ\text{F}$ ) ausgehärtet. Die Ablösung, die bei einer Schälgeschwindigkeit von 125 cm (50 inch) je Minute gemessen wurde, betrug 13 g je 2,5 cm der Anfangsablösung und 13 g je 2,5 cm (13 grams per inch) Ablösung nach 4 Wochen Alterung in Kontakt mit dem Trennpapier. Das Überzugsbad wies eine Betriebsdauer von 36 Stunden auf.

#### Beispiel 10

Mit einer Badflüssigkeit, die in jeder Beziehung mit der Badflüssigkeit des Beispiels 9 identisch war, wurde ein superkalandriertes Kraftpapier mit  $337 \text{ g je } 280 \text{ m}^2$  (0,75 pounds je 3000 square feet) Siliconfeststoffen beschichtet. Diese Beschichtung wurde mit heisser Luft 2 Minuten lang bei  $65^\circ\text{C}$  ( $150^\circ\text{F}$ ) ausgehärtet. Die Beschichtung schmierte nicht, war fest verankert und liess keinen Abrieb erkennen. Das beschichtete Papier wurde anschliessend unter Verwendung eines Heftpflasters untersucht und zeigte eine anfängliche Ablösung von 18 g je 2,5 cm (18 grams per inch). Nach 5 Wochen Alterung war eine geringfügige Erhöhung auf 19 g je 2,5 cm (19 grams per inch) festzustellen. Zur Messung der Ablösung wurde das gleiche Verfahren wie in Beispiel 9 angewandt.

#### Beispiel 11

Durch inniges Vermischen von 2,0 Teilen eines silanolblockierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 10 000 000 cP und einer Eindringung von 1500, 4,67 Teilen Xylol, 0,002 Teilen Trimethoxysilan und 43,13 Teilen Toluol



19

wurde ein Beschichtungsbad hergestellt. Die Lösung wurde in ein Bad eingegeben. Bei Zugabe der Lösung in das Bad wurden 0,27 Teile einer 35 %igen Lösung von Dibutylzinn-di-2-äthylhexoat in Xylol gleichmässig in die Badlösung injiziert. Die Badlösung wurde auf ein superkalandriertes Kraftpapier bei einer Abscheidungsgeschwindigkeit der Feststoffe von 337 g je 280 m<sup>2</sup> (0,75 pounds per 3000 square feet) aufgebracht und 15 sec bei 175°C ausgehärtet. Hierdurch wurde eine schmierfreie Härtung erreicht. Die anfängliche Ablösung bei 125 cm/min (50 inches per minute) von Styrolbutadien-(SBR)-Klebstoff betrug 13 g je 2,5 cm (13 grams per inch), und nach 4 Wochen Lagerung, während welcher Zeit das Trennpapier in Kontakt mit dem SBR-Klebstoff war, blieb die Ablösungszeit 13 g je 2,5 cm.

Infolge der geringen Konzentration des Triäthoxysilans betrug die Lebensdauer des Bades nur 15 Minuten, weshalb der Katalysator unmittelbar ehe das Bad auf das Papier aufgebracht wurde, injiziert wurde.

#### Beispiele 12 bis 17

Die Badflüssigkeiten der Beispiele 12 bis 17 enthalten jeweils 5 Teile eines silanolblockierten Polydimethylsiloxankautschuks mit einer Viskosität von 10 000 000 cP, 0,17 Teile eines flüssigen trimethylsilylblockierten Polymethylwasserstoffsiloxans mit 25 Methylwasserstoffsiloxyeinheiten je Molekül, 11,5 Teile einer Mischung aus Xylol und Methyläthylketon im Volumenverhältnis 50 : 50, 0,58 Teile einer 35 %igen Lösung von Dibutyl-di-2-äthylhexoat in Xylol, die in Tabelle 2 aufgeführten Mengen an Vernetzungsmittel und so viel Toluol, dass insgesamt 100 Teile Badlösung erhalten wurden.

Tabelle 2

Beispiel	Teile HSi[ON(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	°C	°F	Härtungszeit (sec)
12	0,042	79,4	175	20
13	0,042	93,3	200	10
14	0,0835	79,4	175	15
15	0,0835	93,3	200	10
16	0,167	79,4	175	15
17	0,167	93,3	200	10

Das unter Verwendung der vorstehend beschriebenen Badflüssigkeiten beschichtete Papier wurde untersucht und zeigte eine Ablösung von 4,5 bis 6,7 kg je 2,5 cm (10 bis 15 pounds per inch) beim anfänglichen Adhäsionsversuch wie er in Beispiel 1 beschrieben wurde.

Die Vorteile der vorstehend geoffenbarten Erfindung bestehen in einem verbesserten Verfahren zum Beschichten von Papierbahnen bei verbesserten Betriebsgeschwindigkeiten. Die Menge des silanolendblockierten Polydimethylsiloxans, des mit hydrolysierbaren Gruppen substituierten Silans und des katalytisch wirkenden metallorganischen Salzes können innerhalb der oben beschriebenen weiten Grenzen variiert werden. Die beschriebenen Stoffe und Verfahren sind sowohl bei einstufigen Beschichtungsverfahren wie auch bei kontinuierlichen Verfahren zur Beschichtung von Papier anwendbar. In Verbindung mit dem Behandlungsvorgang können die herkömmlichen Anlagen für die Papierherstellung oder Veredlung ohne weiteres verwendet werden. Es sind auch keine Vorsichtsmaßnahmen wegen antitoxischer Stoffe, die in der Lösung enthalten sein können, ausser den üblicherweise beim Umgang mit den betreffenden organischen Lösungsmittel beachteten Massnahmen erforderlich.

Patentansprüche

1. Verfahren, um Papier klebstoffabweisend gegenüber Oberflächen zu machen, die normalerweise am Papier ankleben, dadurch gekennzeichnet, dass das Papier mit einer Badlösung behandelt wird, die, bezogen auf das Gewicht, als wesentliche Bestandteile

- a) 1 bis 29 Teile eines linearen Polydimethylsiloxans, das siliziumgebundene endständige Hydroxylgruppen und eine Viskosität von mindestens 10 000 000 cSt bei 25°C aufweist;
- b) 0,005 bis 0,45 Teile eines Silans der Formel



in dem X für einen hydrolysierbaren Rest aus der Gruppe der niedrigen Acyloxyreste, der niedrigen Alkoxyreste und der niedrigen Dialkylaminoxyste steht;

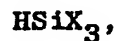
- c) 0,03 bis 0,36 Teile in Form des Metalles eines metallorganischen Salzes einer Fettsäure und
- d) 70 bis 98 Teile eines organischen Lösungsmittels enthält und anschliessend das Papier zur Aushärtung und Entfernung des Lösungsmittels auf mindestens 37,7°C erwärmt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Silan Triacetoxysilan ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Silan in einer Menge von 0,008 bis 0,375 Gewichtsteilen vorliegt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das metallorganische Salz Dibutylzinndilaurat ist.

5. Beschichtungsmasse, d a d u r c h g e k e n n -  
z e i c h n e t , dass sie, bezogen auf das Gewicht,  
a) 1 bis 29 Teile eines linearen Polydimethylsiloxans,  
das endständige siliziumgebundene Hydroxylgruppen  
und eine Viskosität von mindestens 10 000 cSt bei  
25°C aufweist;  
b) 0,005 bis 0,45 Teile eines Silans der Formel



worin X für einen hydrolysierbaren Rest aus der Gruppe  
der niedrigen Acyloxyreste und der niedrigen Dialkyl-  
aminoxyste steht;

- c) 0,03 bis 0,36 Teile in Form des Metalles eines metall-  
organischen Salzes einer Fettsäure und  
d) 70 bis 98 Teile eines organischen Lösungsmittels auf-  
weist.
6. Beschichtungsmasse, nach Anspruch 5, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , dass das Silan Triacetoxysilan  
ist.
7. Beschichtungsmasse nach Anspruch 5, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , dass das Silan in einer Menge  
von 0,008 bis 0,375 Gewichtsteilen vorliegt.
8. Beschichtungsmasse nach Anspruch 5, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , dass das metallorganische Salz  
Dibutylzinndilaurat ist.